云 南 植 物 研 究 1991; 13(2): 197—204
Acta Botanica Yunnanica

ISSN 0253-2700
CN 53-1039

金钟茵陈的本草学和化学成分研究

贺震旦 曹云霞[+] 杨崇仁[*]

(中国科学院昆明植物研究所，昆明650204)

摘要 本文通过本草文献的考证，讨论了金钟茵陈（*Siphonostegia chinensis*）的药用历史、同物异名、同药异用、性味功效以及医疗价值等。从该植物中分离到4个配糖体成分，经光谱测定和化学降解，鉴定其中一个为新的单萜环烯醚甙，即10-对香豆酰桃叶珊瑚甙；两个为已知的8-异马钱素和阿克甙，另一成分待鉴定。从而为该药的利用与开发提供了依据。

关键词 金钟茵陈；玄参科；本草学；单萜环烯醚甙；苯丙素甙

CHEMICAL AND PHARMACOGNOSTIC STUDIES ON SIPHONOSTEGIA CHINENSIS

HE Zheng-Dan, CAO Yun-Xia, YANG Chong-Ren

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica,* Kunming 650204)

Abstract "Ying-Chen" is a famous chinense traditional medicine, which original plant is recorded as *Artemisia capillaris* Thunb. (Compositae). In the south of China especially Yunnan province, *Siphonostegia chinensis* Benth., a scrophularious plant, Chinese name as Jin-Zong-Ying-Chen is always used as a substitute of Ying-Chen. Through ancient Chinese medicinal references, this paper describe the utilize history and medicinal value of this plant. In other hand, a chemical study of this plant was carried out. From whole plant of *Siphonostegia chinensis*, a new iridoidal glucoside together with two known glycosides, 8-epiloganin and acteoside were isolated. The structrue of new compound was elucidated as 10-p-coumaroyl aucubin by means of spectral and chemical methods.

Key words *Siphonostegia chinensis*; Scrophulariaceae; Pharmacognosy, Iridoidal glucosides; Phenylpropanoid glycoside

---

1990年6月收稿，1990年8月定稿。

+云南中医学院实习生；*通信联系人

金钟茵陈（*Siphonostegia chinensis* Benth.）为玄参科阴行草属植物，该属植物共三种，均产于东亚。其中，金钟茵陈遍布我国各省区以及苏联、朝鲜和日本，为我国各地常用的中药和民间药物[1]。本文报告我们对该植物本草学和化学研究的初步结果。

一、金钟茵陈的本草学考证

茵陈是我国传统医药中最常用的中药之一，早在《神农本草经》中已有记载。《本草正义》称"茵陈味苦性寒、清热利湿，乃治脾胃二家之专药"。自张仲景以来，历代医家无不常用之，并有茵陈蒿汤、茵陈栀子大黄汤、茵陈四逆汤等多种著名方剂广为流传。茵陈的正品应为菊科蒿属植物茵陈蒿（*Artemisia capillaris* Thunb.）。随着茵陈的广为利用，历代各地均有代用品和伪品出现。宋《图经本草》即有"茵陈有数种"之说。除同属植物如黄蒿（*A. scoparia* Waldst. et Kitaib）、小白蒿（*A. frigida* Willd.）等作为茵陈使用外，玄参科植物金钟茵陈也被广泛地用作茵陈的代用品[1]。

金钟茵陈在我国民间有着悠久的利用历史，《图经本草》称"茵陈有数种，此又其一也，滇南谓之金钟茵陈"。说明至少在宋代云南省已将金钟茵陈作为茵陈的代用品而利用。这一方面是由于"其茎叶颇似蒿"《植物名实图考》，在外形上与茵陈蒿有相似之处，且南方不产茵陈蒿，遂多以金钟茵陈代之。另一方面也是我国人民经过长期的医疗实践，根据中医学的理论与实践，认为金钟茵陈具有与茵陈蒿相似的性味与功效。金钟茵陈又称阴行草，"阴行"即"茵陈"的谐音，《植物名实图考》谓"阴行茵陈，南言无别"。这进一步说明金钟茵陈从一开始就是作为茵陈的代用品而被人们认识和利用的。

在我国北方地区，又将金钟茵陈作为刘寄奴的代用品种广泛使用，称为"北刘寄奴"[2]。按刘寄奴最早见于《唐本草》，味苦性温，为"专疗血症"的"破血之仙剂"，乃金疮要药。其正品为菊科植物奇蒿（*Artemisia anomala* S. Moore），产于华东地区。金钟茵陈作刘寄奴用最早见于明代李中立的《本草原始》，所附的图应为金钟茵陈无疑，而与《唐本草》附刘寄奴的图断然不同。这说明金钟茵陈作刘寄奴用已有近400年的历史了。目前，已成为北方地区刘寄奴的主流品种之一，显然，这是由于历史上的误用造成的结果。

金钟茵陈不仅是一种传统中药，而且在少数民族民间特别是蒙古族、彝族、纳西族中也是一种常用的民族药。金钟茵陈在民间的应用，多为清肝明目、消炎、退黄胆等，这与茵陈的功效相近。然而金钟茵陈是否具有茵陈或刘寄奴的药效还需进一步研究。

二、金钟茵陈的配糖体化学成分

金钟茵陈的化学研究迄今未见报道，我们将其全草的甲醇提取物经氯仿脱脂后，以大孔吸附树脂柱层析处理，并经硅胶柱层析和葡聚糖凝胶柱层析反复分离，得到4个配糖体成分，本文报道其中3个的化学结构，另外一个待鉴定。

化合物B为白色无定形粉末，味苦，快速原子轰击质谱（FAB-MS）得分子离子峰m/z 492[$M(C_{24}H_{28}O_{11})$]$^+$；紫外光谱230nm为共轭吸收，316-317nm示有芳环酯基，

7

红外光谱3400cm⁻¹宽峰为多羟基吸收峰，1690cm⁻¹为酯基吸收峰，1600，1510，1435cm⁻¹为双键和苯环的骨架振动。¹H核磁共振谱显示了环烯醚萜甙的质子特征信号，其中，H-3和H-4的两组双重峰6.35（dd，J=5.2，1.8Hz）和5.11（dd，J=5.2，4.0Hz）表明该化合物C-4上没有取代基；此外，尚有一组芳环酯基的质子信号，δ6.82(2H，d，J=8.6Hz)和δ7.47（2H，d，J=8.6Hz）以及δ6.37（1H，d，J=15.9Hz）和7.66（1H，d，J=15.9Hz)，示该芳环酯基应为反式对香豆酸酯。

将化合物B在弱硷条件下缓和皂解得到桃叶珊瑚甙（aucubin）（3）[3，4]和对香豆酸甲酯（methyl p-coumarate)（4）。3与化合物B的¹³C核磁共振谱比较表明C-10，C-9和C-7位分别向高磁场位移2.10，0.57，3.2ppm，而C-8位向低磁场位移5.10ppm。显然，对香豆酸酰基应连接在C-10位羟基上。从而证明化合物B的化学结构为10-对香豆酰桃叶珊瑚甙（10-p-coumaroyl aucubin)（2）。为一新的环烯醚萜甙。

化合物A为白色无定形粉末，味苦，易潮解。快速原子轰击质谱（FAB-MS）得准分子离子峰m/z389[M($C_{17}H_{16}O_{10}$)-H]⁺，紫外光谱236nm示共轭不饱和羰基吸收；红外光谱3400cm⁻¹宽峰为多羟基吸收峰，1690cm⁻¹为酰基吸收，1635cm⁻¹为双键振动。¹H核磁共振谱亦显示环烯醚萜甙的质子特征信号。除δ7.39（brs）为H-3，δ1.04（d，J=7.4Hz）为CH_3-10外，于δ3.69尚存在OCH_3的单峰。仔细比较化合物A和马钱素

(loganin)(5)[5]的 ^1H NMR谱，发现H-9，H-8及H-1的化学位移均分别向低场位移0.37、0.27，0.22ppm。显然，这一位移效应与C-8位上的甲基构型有关。进而将化合物A与文献报道的7-异马钱素(7-epiloganin)(6)[6]，8-异马钱素(8-epiloganin)(1)[7]的波谱数据比较(表1、表2)，从而证明化合物A的结构应为8-异马钱素(8-epiloganin)(1)。该化合物曾从同科植物*Odontites verna*中分离到[7]。

表1 化合物1，2，3，5，6的氢谱数据

Table 1 ^1H NMR Chemical shifts compounds 1，2，3，5 and 6 (δ value, CD_3OD)

	2	3	5[5]	1	1[7] (H_2O)	6[6]
H-1	5.81s	5.67s	5.26d	5.48d	5.59d	5.32d
			(4.5)	(4.08)	(3)	(4)
H-3	6.35dd	6.22dd	7.38d	7.39s	7.45s	7.40d
	(5.22, 1.76)	(5.22, 1.76)	(1.2)			(1.0)
H-4	5.11dd	5.00dd				
	(5.22, 4.0)	(5.22, 4.0)				
H-5	2.70m	2.57m	3.12m	3.05dd	3.11m	2.84m
				(7.24, 6.12)		
H-6			1.62m	1.84m	1.7-2.4	1.84m
			2.03m	2.07m		1.78m
H-7	4.97d	4.85d	4.04m	3.90dd		
	(7.44)	(7.08)		(10.44, 1.32)		
H-8			1.87m	2.14m	2.30m	1.78m
H-9	2.95brt	2.80brt	2.23m	2.60m	2.73dt	2.50m
	(7.28)	(7.28)			(8.5, 8.5, 3.0)	
H-10			1.09d	1.04d	1.05d	1.13d
			(6.9)	(7.36)	(7.0)	(7.0)
OCH_3			3.69s	3.69s	3.76s	
H-1′	4.70d	4.59d	4.64d	4.66d	4.81d	4.64d
	(7.08)	(7.84)	(7.8)	(7.68)	(7.5)	(8.0)
P-coumaroly						
H-2″, 6′	7.47d					
	(8.64)					
H-3″, 5′	6.82d					
	(8.64)					
H-7″	7.66d					
	(15.92)					
H-8″	6.37d					
	(15.92)					

The coupling constants (J values in Hz) are shown in the parenntheses.

化合物C为白色无定形粉末，味苦。快速原子轰击质谱(FAB-MS)得准分子离子峰m/z625[$M(C_{29}H_{36}O_{15})+H]^+$；紫外光谱202，219.5，246.5，288，305nm，示有

苯环结构。红外光谱3400cm⁻¹宽峰为多羟基吸收峰，1695cm⁻¹为羰基的特征吸收峰，1600，1515，1440，1270，810cm⁻¹为双键和苯环骨架振动。提示化合物C应为苯丙素类配糖体。¹H核磁共振谱在δ6.56—7.06低磁场共振范围内出现6个苯环质子信号，应属于两个ABX自旋系统，分别为3,4-二羟基苯乙醇基和咖啡酰基的反式双键质子信号，苯乙醇基烷基质子的化学位移分别为δ2.78（2H，dd，H-7），3.57（1H，m，H-8a），4.04（1H，m，H-8b）。依¹H核磁共振谱，除可观察到β-D-葡萄吡喃糖基的端基质子信号外，还可观察到α-L-鼠李吡喃糖基的端基质子和6位甲基质子信号。根据¹³C核磁共振谱，葡萄糖基应连接在3，4-二羟基苯乙醇基的烷基上，而鼠李吡喃糖基和咖啡酰基则分别连接在内则葡萄糖基的C-3和C-4位上。以上的光谱数据及物理化学性质均与已知的阿克甙(acteoside)(7)相符[8]。与已知样品对照亦完全一致。

表2　化合物1，2，3，5和6的碳谱数据

Table 2 ¹³C NMR Chemical shifts compounds 1，2，3，5 and 6 (δ value, CD_3OD)

C	2	3	5[5]	1	1[7](H_2O)	6[6]
1	98.1	97.8	97.8	96.2	96.5	97.8
3	141.7	141.5	152.2	152.4	152.2	152.5
4	105.6	105.7	114.1	113.9	114.0	113.3
5	46.2	46.1	32.2	31.0	29.4	31.5
6	82.9	82.8	42.8	42.9	39.6	42.0
7	133.5	130.3	74.8	79.2	79.0	79.7
8	142.8	147.9	42.2	45.0	43.5	44.0
9	448.5	47.9	6.6	41.0	41.8	47.1
10	63.4	61.3	13.6	14.3	14.0	17.7
11			169.6	169.4	170.7	169.5
OCH_3			51.9	51.7	52.6	51.7
glu 1′	100.3	100.0	100.1	99.7	99.1	100.4
2′	74.9	74.8	75.1	74.6	73.5	74.8
3′	78.3	78.1	78.0	78.2	76.6	78.3
4′	71.5	71.6	71.6	71.6	70.5	71.7
5′	78.0	77.8	78.4	77.9	77.1	78.1
6′	62.8	62.6	62.8	62.8	61.6	62.8
p coumarouyl						
1″	127.2					
2″	131.2					
3″	116.9					
4″	161.2					
5″	116.9					
6″	131.2					
7″	147.0					
8″	115.0					
CO	169.0					

The coupling constants (J values in Hz) are shown in the parenntheses.

三、金钟茵陈的医疗价值

我国产的玄参科植物中有许多种类是传统的中药和民间药物，如地黄、玄参、胡黄连、洪连、蜜桶花等。这类植物大都富含环烯醚萜甙和苯丙素配糖体。作者等亦曾报告从云南民间药物蜜桶花（*Brandisia hancei* Hook. f.）中分离到多种苯丙素类配糖体成分[8,12]。药理实验表明，这两类化合物均具有多种生理活性。如马钱素（loganin）有抗肝炎的活性，阿克甙具有抗病毒、抗菌、兴奋神经系统、降脂作用以及对性功能降低和健忘症等应激性刺激的治疗作用等[9]。从金钟茵陈中分离到一系列这两类化合物，提示该植物有可能具有多样的生理活性，值得进一步深入研究，以阐明其医疗价值。最近的实验表明，金钟茵陈的乙醇提取物显示了很好的抗病毒活性，这表明深入的研究是十分有意义的。

应该说明的是，虽然金钟茵陈自古以来就作为茵陈的代用品广泛应用，在我国北方地区还将其作为刘寄奴而应用。然而，它们属于不同的科属植物，所含的化学成分也截然不同。茵陈和刘寄奴的正品为菊科植物，以富含挥发性的单萜和倍半萜成分为特色。二者有效成分显然不同，其生理作用与机制也不一致，在使用时宜谨慎加以区别。至于金钟茵陈是否能作为中药茵陈或刘寄奴的代用品还需通过药理和临床的深入研究才能下结论。

四、实 验 部 分

紫外光谱用UV-210A型紫外光谱仪测定。红外光谱用IR-450型红外光谱仪测定。核磁共振谱用WH-400型核磁共振仪测定。质谱FAB-MS用JAB-HS测定。质谱EI-MS用Finnigan-4510型质谱仪、柱层析用D101大孔吸附树脂（天津制胶厂），硅胶H和硅胶G(200—300目，青岛海洋化工厂)，葡聚糖凝胶（LH-20），薄层层析用高效硅胶G板（HPTLC silica gel Merck），展开剂为$CHCl_3$：MeOH：H_2O（7：3：1，下层）。

金钟茵陈全草2480g，以甲醇提取3次，减压浓缩得甲醇提取物280g，以水溶解，用氯仿萃取3次后，经D101大孔吸附树脂柱层析处理，分别得到水洗脱部分、60%甲醇洗脱部分和甲醇洗脱部分。60%甲醇洗脱部分减压浓缩得63g洗脱物，经硅胶（200—300目，1200g）柱层析，用氯仿-甲醇-水系统梯度洗脱，得15个部分。其中，第七部分8.0g，反复经硅胶H柱层析，氯仿-甲醇-水（50：10：1）系统洗脱纯化，分别得到化合物B和化合物A。第九部分6.3g经三次硅胶H柱层析，氯仿-甲醇-水（50：10：1）洗脱，再经葡聚糖凝胶柱层析，甲醇-水（8：2）洗脱，得两部分，又经硅胶H柱层析，氯仿-甲醇-水(50：10：1)洗脱纯化得到化合物D。第十三部分9.5g，经硅胶柱层析反复分离，氯仿-甲醇-水（40：10：1）洗脱，得化合物C。

化合物A 得率0.029%，为白色无定形粉末，味苦，极易潮解。FAB-MS m/z：481 [M ($C_{17}H_{16}O_{10}$) + glyceryl]$^+$，389 [M-H]$^+$，375[M-Me]$^+$，326[375-OMe-H_2O]$^+$，226 [M-glucosyl-H]$^+$，179；A的乙酰化物，EI-MS m/z (70eV)：331[glu (OAc)$_4$]$^+$，

169, 109; UVλ_{max} (95%EtOH) (logε): 236 (3.94), 276 (2.55), 310—314 (2.47) nm; IR ν^{KBr}_{max} cm^{-1}: 3400, 2920, 1690, 1635, 1440, 1295, 1070, 820。^{1}H NMR和^{13}C NMR谱的数据见表2、表3，以上数据与文献报道的8-异马钱素(8-epiloganin)(1)一致[7]。

化合物B 得率0.095%，为白色无定形粉末，味苦，FAB-MS m/z: 492[M($C_{24}H_{28}O_{11}$)]$^+$, 329 [M-glucosyl]$^+$, 345 [M-p-coumaroyl]$^+$, 183, 163 [glucosyl]$^+$, 147[p-coumaroyl]$^+$, B的乙酰化物EI-MS m/z (70eV): 331[glu(OAc)$_4$]$^+$, 221, 179, 191[M-O-glu (OAc)$_4$-O-p-acetylcoumaroyl]$^+$, 169, 109; UV λ_{max} (95%EtOH): 230, 302, 316—317nm; IR ν^{KBr}_{max} cm^{-1}: 3400, 2900, 1690, 1625, 1600, 1510, 1435, 1170, 1070, 1045, 830; ^{1}H NMR和^{13}C NMR谱数据见表1、表2。

化合物B的硷水解反应　取化合物B 300mg于MeOH-1mol/l KOH（1：1）溶液8ml中，50°C加热10分钟，反应后用5%HCl中和至中性，分别用乙醚和正丁醇萃取，正丁醇萃取液蒸干，经硅胶H柱层析纯化，氯仿-甲醇-水（7：3：1，下层）洗脱，得降解产物3（7mg），乙醚萃取物经硅胶H柱层析纯化后，甲醇结晶，得降解产物4（24mg）。化合物3为白色无定型粉末，易潮解，UV λ_{max} (95%EtOH) (logε) 01 (3.91), 225 (3.58, sh); IR ν^{KBr}_{max} cm_{-1}: 3400, 2950, 1658, 1050; ^{1}H NMR和^{13}C NMR谱数据见表2、表3，与文献报道的桃叶珊瑚甙(aucubin)(3)一致[3, 4]。化合物4为无色针状结晶，UV λ_{max} (95%, EtOH): 210 (4.00), 226 (3.98), 297 (4.18), 312 (4.21); IR ν^{KBr}_{max} cm^{-1}, 3380, 1685, 1600, 1510, 1430, 1200, 830, 与已知的对香豆酸甲酯(methyl p-coumarate)的紫外光谱和红外光谱一致[10, 11]。

化合物C 得率0.010%，为淡黄白色无定形粉末，味苦，FAB-MS m/z: 625 [M+H]$^+$ 487[M-(3,4-dihydroxy)-phenethyl]$^+$, 477 [M-rhamnosyl]$^+$, 461 [M-caffeoyl]$^+$; UV λ_{max}(95%EtOH)(log ε): 202 (4.60), 219.5 (4.29), 246.5 (4.00), 288(4.05), 305(3.96), 334—336 (4.22) nm, IR ν^{KBr}_{max} cm^{-1}: 3400, 1695, 1600, 1515, 1440, 1270, 810; ^{1}H NMR (CD_3CD): 7.59 (1H, d, J=15.8Hz, H-7′), 7.06 (1H, d, J=1.9Hz, H-2′), 6.95 (1H, dd, J=8.3Hz, 1.9Hz H-6′), 6.79 (1H, d, J=8.2Hz, H-5′), 6.70 (1H, d, J=2.0Hz, H-2), 6.69 (1H, d, J=8.1Hz, H-5), 6.56(1H, dd, J=8.1, 2.0Hz, H-6), 6.28 (1H, d, J=16.0Hz, H-8′), 5.18 (1H, d, J=1.5Hz, rhaH-1), 4.37 (1H, d, J=7.9 Hz, gluH-1), 3.57 (1H, m, H-8a), 4.04 (1H, m, H-8b), 2.78 (2H, d, H-7), 1.09 (1H, d, J=6.2Hz, rhaH-6); ^{13}C NMR (CD_3OD): 131.6(C-1), 116.4 (C-2), 144.5 (C-3), 146.0 (C-4), 117.2 (C-5), 121.3(C-6), 36.5 (C-7), 72.3 (C-8), 104.1(gluC-1), 75.9(gluC-2), 81.7(gluC-3), 70.6(gluC-4), 76.1 (gluC-5), 62.4 (gluC-6); 102.9(rhaC-1), 72.1(rhaC-2), 72.3(rhaC-3), 73.8 (rhaC-4), 70.6 (rhaC-5), 18.4 (rhaC-6); 127.7 (C-1′), 115.4 (C-2′), 146.7 (C-3′), 149.6 (C-4′), 116.4 (C-5′), 123.2(C-6′), 148.0 (C-7′), 114.8 (C-8′), 168.4 (C=0)。以上数据与阿克甙(acteoside)(7)相符[8]。

致谢　承日本广岛大学笠井良次博士测定FAB-MS；本室仪器组测定名项光谱。

参考文献

1 江苏新医学院．中药大辞典(上册)．上海：上海人民出版社．1970：1588，1868
2 谢宗万．中国中药杂志 1989；14(6)：7
3 Roby M R, Stermitz F R. *Journal of Natural Products* 1984；47(5)：854
4 Bianco A, Passacantilli P, Nicoletti M, et al. *Planta Medica* 1982；46：33
5 Calis I, Lahloub M F, Sticher O. *Helvetica Chimica Acta* 1984；67(18)：160
6 Ikeshiro Y, Tomita Y. *Planta Medica* 1984；485
7 Bianco A, Passacantilli P. *Phytochemistry* 1981；20(8)：1873
8 贺震旦，杨崇仁．云南植物研究 1990；12(4)：439
9 贺震旦，杨崇仁．天然产物研究与开发 1989；1(2)：29
10 Sadtler Standard Spectra Infrared Spectrogam 9915
11 Sadtler Standard Spectra Ultra Violet 2614
12 He Z D, Yang C R. *Phytochemistry* 1991；30(2)：701